

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-346797
(43)Date of publication of application : 05.12.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01G 53/00
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-150544

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.2002

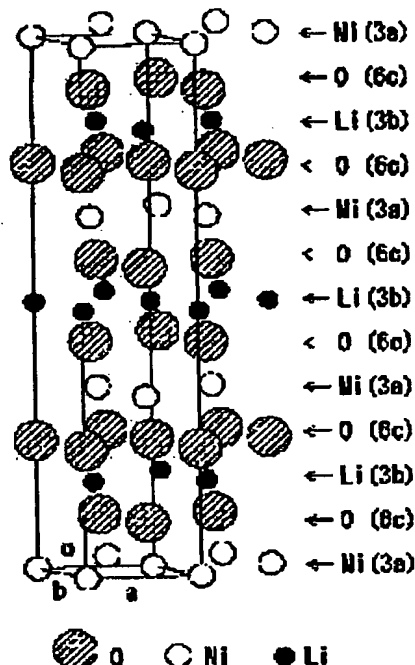
(72)Inventor : NAGASHIMA SATOSHI

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY USING NICKEL- LITHIUM COMPOUND OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery that has large discharge capacity and excellent charge and discharge cycle characteristics.

SOLUTION: A non-aqueous electrolyte secondary battery which has large discharge capacity and excellent charge and discharge cycle characteristics is obtained by using as a positive electrode active material a lithium-nickel compound oxide that is expressed by the formula $[Li_xMg_y]_{3b}Ni_{1-y-z}CozM_zO_2$ (wherein $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.01 \leq a \leq 0.05$, $0.05 \leq y \leq 0.20$, $0 \leq z \leq 0.10$, M is at least one kind of metal selected from Al, Mg, Ti, Mn, and the suffix letter of \square expresses a site in the crystal of a hexagonal system layered rock-salt structure belonging to R-3m space group).



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-346797
(P2003-346797A)

(43)公開日 平成15年12月5日(2003.12.5)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2002-150544(P2002-150544)

(22)出願日 平成14年5月24日(2002.5.24)

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者 長嶋 聰

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(74)代理人 100096840

弁理士 後呂 和男 (外1名)

最終頁に続く

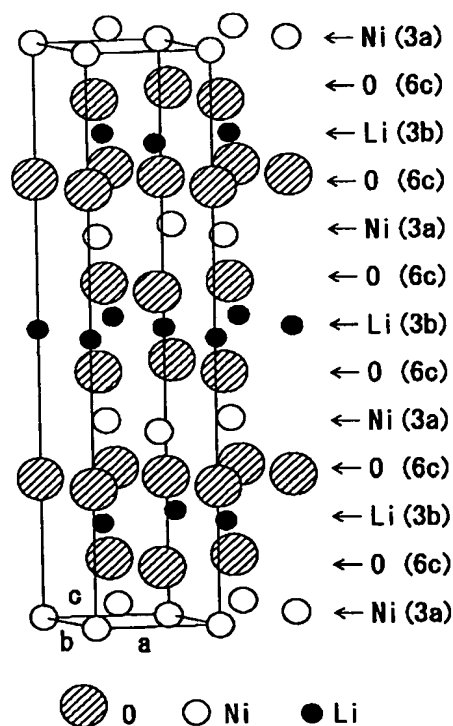
(54)【発明の名称】 ニッケルリチウム複合酸化物を用いた非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 本発明は、大きな放電容量と、優れた充放電サイクル特性とを備えた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質として $[Li_x Mg_a]_{3b} Ni_{1-y-z} Co_y Mn_z O_2$ ($0.05 \leq x \leq 1.1$, $0.01 \leq a \leq 0.05$, $0.05 \leq y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.10$, MはAl、Mg、Ti、Mnからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属であり、

[] の添え字は、R-3mの空間群に属する六方晶系の層状岩塩型構造の結晶におけるサイトを示す)で表されるリチウムニッケル複合酸化物を用いることにより、大きな放電容量と、優れた充放電サイクル特性とを備えた非水電解質二次電池を得ることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを有する非水電解質二次電池において、前記正極活物質が $[Li_xMg_a]_{3b}Ni_{1-y-z}Co_yM_zO_2$ ($0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.01 \leq a \leq 0.05$, $0.05 \leq y \leq 0.20$, $0 \leq z \leq 0.10$, MはAl、Mg、Ti、Mnからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属であり、[]の添え字は、R-3mの空間群に属する六方晶系の層状岩塩型構造の結晶におけるサイトを示す) で表されるリチウムニッケル複合酸化物を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、組成を改良した正極活物質を用いた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウムイオンと可逆的に電気化学的反応をする正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な負極活物質を含む負極と、リチウム塩を含む非水電解質とからなるリチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度や優れた充放電サイクル特性を有することから、携帯用無線電話、携帯用パソコン、携帯用ビデオカメラなど携帯用機器の電源として広く用いることができる。

【0003】 前記正極活物質としては、層状岩塩構造を有する六方晶系 $LiNiO_2$ が、大きな放電容量を有するところから、近年広く研究されている。

【0004】 しかし $LiNiO_2$ は、充電時にリチウムイオンが結晶格子から脱離する際、ニッケルイオンに起因する協同ヤーン・テラー歪みにより結晶性が低下して充放電が困難な結晶相に転移してしまう。この結果、導電パスが断絶するために十分な充放電サイクル特性を得ることができないという問題があった。

【0005】 上記の問題を解決するため、特開平11-25980号公報において、 $LiNiO_2$ にリチウム、ニッケル以外の金属種を添加してリチウムニッケル遷移金属複合酸化物とすることにより、協同ヤーン・テラー歪みを抑制して当該リチウムニッケル遷移金属複合酸化物の結晶構造を安定させ、これにより、充放電サイクル特性の向上を図る試みが提案されている。

【0006】 しかし、上記手法を用いることにより充放電サイクル特性は一応向上したものの、その効果は未だ十分なものではなかった。これは、以下の理由によると考えられる。前述のように $LiNiO_2$ の結晶は層状岩塩構造であり、この層状岩塩構造では電荷密度の大きな酸素層同士が隣接する。このため、陽イオンであるリチウムイオンが層間から脱離する充電時には、酸素陰イオン相互の静電斥力により層間距離が拡大する。これと逆に放電時には、リチウムイオンが層間に挿入される結

果、リチウム陽イオンと酸素陰イオンとの静電引力により層間距離は収縮する。充放電に伴うこのような層間距離の拡大・収縮により、結晶構造そのものが崩壊したり、正極活物質の二次粒子から一次粒子が剥落するなど、導電パスが断絶し、その結果、放電容量が低下すると考えられるのである。上記手法によっては、このような層間距離の拡大・収縮を抑制できないため、充放電サイクル特性の向上が不十分なものとなったと考えられる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、大きな放電容量と、優れた充放電サイクル特性とを備えた非水電解質二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段および作用・効果】 請求項1の発明は、正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを有する非水電解質二次電池において、正極活物質が $[Li_xMg_a]_{3b}Ni_{1-y-z}Co_yM_zO_2$ ($0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.01 \leq a \leq 0.05$, $0.05 \leq y \leq 0.20$, $0 \leq z \leq 0.10$, MはAl、Mg、Ti、Mnからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属であり、[]の添え字は、R-3mの空間群に属する六方晶系の層状岩塩型構造の結晶におけるサイトを示す) で表されるリチウムニッケル複合酸化物であることを特徴とする。

【0009】 まず、正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物を使用することにより、大きな放電容量の非水電解質二次電池を得ることができる。

【0010】 次に、リチウムニッケル複合酸化物に、Co、M (Al、Mg、Ti、Mnからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属) を含有することにより、充電時にリチウムイオンが結晶格子から脱離する際に生じる、ニッケルイオンに起因する協同ヤーン・テラー歪みを抑制し、充放電が困難な結晶相への転移が抑制できる。この結果、充放電サイクル特性向上させることができる。

【0011】 コバルトイオンの割合を示すyの値が0.05未満であると、協同ヤーン・テラー歪みを抑制できなくなる結果、結晶構造を安定させることができなくなるため、好ましくない。他方、yの値が0.20を超えると、コバルトはニッケルと比べて埋蔵量が少なく、高価なので、原料調達及びコストメリットの観点から好ましくない。また、相対的にニッケルイオンの割合が低下するので、放電容量も低下するので好ましくない。したがって、yの値は、0.05以上0.20以下が好ましい。

【0012】 リチウム、コバルト以外の金属Mの割合を示すzの値が0.10を超えると、放電容量が著しく低下するため好ましくない。したがってzの値は、0.1

0以下が好ましい。

【0013】さらに、3bサイトをマグネシウムイオンが占有することにより、優れた充放電サイクル特性を備えた非水電解液二次電池を得ることができる。これは、以下の理由によると考えられる。

【0014】六方晶系の化合物の場合、結晶中に原子が占める特定の場所のうち結晶学的に等価な原子位置を一まとめにしたものであるサイトには、3aサイト、3bサイト、6cサイトの三種類がある。LiNiO₂が完全な量論組成であった場合、リチウムイオンは3bサイトを、ニッケルイオンは3aサイトを、酸素イオンは6cサイトを、それぞれサイト占有率100%で占有することになる。本来リチウムイオンが占有する3bサイトをマグネシウムイオンが占有すると、酸素陰イオン層間の静電斥力をMg²⁺が緩和して、充放電時における層間距離の拡大・収縮を抑制することができる。この結果、結晶構造の崩壊を防止したり、正極活物質の二次粒子から一次粒子が剥落するのを防止するなど、正極活物質の結晶構造を安定させることができるので、充放電サイクル特性が向上するのである。

【0015】3bサイトを占有するマグネシウムイオンの割合を示すaが0.01未満であると、酸素陰イオン層間の静電斥力を十分に緩和できないため、充放電サイクル特性が低下するので好ましくない。一方、aが0.05を超えると、Mg²⁺が混入した3bサイトは電気化学的に不活性になるので、放電容量が低下するため好ましくない。以上より、aの値は、0.01 ≤ a ≤ 0.05が好ましい。

【0016】リチウムイオンの割合を示すxの値が0.05より小さくなるまで充電すると、層状岩塩型構造を維持したままリチウムイオンを電気化学的に引き抜くことが困難になる。また、xの値が1.10を超えるまで放電すると、結晶構造の変化が大きくなるため、充放電サイクル特性が低下するので好ましくない。したがって、xの値は0.05以上1.10以下が好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明において、正極活物質としては、正極活物質が一般式 $[Li_x Mg_y]_{1-x-y-z} Ni_{1-y-z} Co_z M_z O_2$ (0.05 ≤ x ≤ 1.10、0.01 ≤ a ≤ 0.05、0.05 ≤ y ≤ 0.20、0 ≤ z ≤ 0.10) で表される層状岩塩構造の六方晶系リチウムニッケル複合酸化物が用いられる。MはAl、Mg、Ti、Mnからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属であり、このうち、Alが好ましい。〔 〕の添え字は、R-3mの空間群に属する六方晶系の層状岩塩型構造の結晶におけるサイトを示す。

【0018】リチウムニッケル複合酸化物は、リチウム源と、マグネシウム源と、ニッケル源と、コバルト源と、遷移金属源とを混合して大気中または酸素雰囲気下で焼成することにより合成される。3bサイトにマグネ

シウムイオンが適度に導入されたリチウムニッケル複合酸化物を合成するためには、焼成温度は、650℃～800℃が好ましく、焼成時間は、5時間～12時間が好ましい。前記焼成時間は、焼成温度が高い場合には短く、逆に焼成温度が低い場合には長くするのが好ましく、例えば、焼成温度775℃であれば、焼成時間は10時間が好ましい。

【0019】焼成温度が650℃よりも低いと、リチウムイオンがニッケル化合物中に十分に導入されない結果、放電容量が低下する。焼成温度が800℃～850℃の場合、リチウムニッケル複合酸化物の結晶性が高くなりすぎてマグネシウムイオンが3bサイトに適度に導入されない結果、充放電サイクル特性が低下する。焼成温度が850℃を超えると、リチウムイオンが揮発して生じた空サイトに2価のニッケルイオンや2価のマグネシウムイオンが過剰に導入され、放電容量が著しく低下する。

【0020】リチウム源としては、例えば、硝酸リチウム、硫酸リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、過酸化リチウム、炭酸リチウム、蟻酸リチウム、酢酸リチウム、安息香酸リチウム、クエン酸リチウム、シュウ酸リチウム、ピルビン酸リチウム、ステアリン酸リチウム、酒石酸リチウムなどを例示することができる。

【0021】ニッケル源としては、例えば、水酸化ニッケル、ニッケル酸化物、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル、オキシ水酸化ニッケルなどを例示することができる。

【0022】コバルト源としては、例えば、水酸化コバルト、コバルト酸化物、炭酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、硫酸コバルト、酢酸コバルト、オキシ水酸化コバルトなどを例示することができる。

【0023】マグネシウム源としては、例えば、水酸化マグネシウム、マグネシウム酸化物、炭酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、などを例示することができる。

【0024】前記金属Mを含む化合物としては、当該金属Mの硝酸塩、硫酸鉛、炭酸塩、酢酸塩、水酸化物、酸化物、塩化物などを用いることができる。

【0025】リチウムニッケル複合酸化物における、格子定数、及び各原子のサイト占有率は、粉末X線回折法により得た回折パターンをリートベルト解析（例えば、"The Rietveld Method," ed. by R. A. Young, Oxford University Press, Oxford (1993).）することにより求めることができる。リートベルト解析は、X線、中性子線を用いた粉末回折パターンと、仮定した構造モデルに基づいて計算した回折パターンとをフィッティングすることにより結晶構造に関するパラメータの精密化を行う方法である。

【0026】上記のようにして得られたリチウムニッケル複合酸化物と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を金属箔からなる正極集電体に塗布することにより正極を製造することができる。

【0027】導電剤の種類は特に制限されず、金属であっても非金属であってもよい。金属の導電剤としては、CuやNiなどの金属元素から構成される材料を挙げることができる。また、非金属の導電剤としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどの炭素材料を挙げることができる。

【0028】結着剤は、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば特にその種類は制限されない。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、プロピレン- α -オレフィン（炭素数2~12）共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体などを用いることができる。

【0029】正極集電体には、例えば、Al、Ta、Nb、Ti、Hf、Zr、Zn、W、Bi、およびこれらの金属を含む合金などを例示することができる。これらの金属は電解液中での陽極酸化によって表面に不動態皮膜を形成するため、正極集電体と電解液との接液部分において非水電解質が酸化分解するのを有効に防止することができる。その結果、非水系二次電池のサイクル特性を有効に高めることができる。

【0030】負極活物質としては、リチウム金属、リチウムを吸蔵・放出可能な物質であるリチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金などのリチウム合金、 $\text{Li}_x(\text{Li}_3\text{N})$ などの窒化リチウム、黒鉛、コークス、熱分解炭素類、ガラス上炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などの炭素材料、 WO_2 、 MoO_2 、 SnO_2 、 SnO 、 TiO_2 、 SiO_2 、 NbO_3 などの遷移金属酸化物を用いることができる。これらの

負極活物質は、一種類だけを選択して使用しても良いし、二種類以上を組み合わせて使用しても良い。

【0031】負極集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属を用いることができる。

【0032】負極の製造方法は特に制限されず、上記の正極の製造方法と同様の方法により製造することができる。

【0033】非水電解液の電解質塩としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩や、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の含フッ素有機リチウム塩等を挙げることができる。これらの溶質は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0034】電解質としては、上記電解液以外にも固体状またはゲル状の電解質を用いることができる。このような電解質としては、無機固体電解質のほか、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドまたはこれらの誘導体などが例示できる。

【0035】セパレータとしては、絶縁性のポリエチレン微多孔膜、ポリプロピレン微多孔膜、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布などに電解液を含浸したものが使用できる。また、高分子固体電解質または高分子固体電解質に電解液を含有させたゲル状電解質なども使用できる。さらに、絶縁性の微多孔膜と高分子固体電解質などを組み合わせて使用してもよい。そして、高分子固体電解質として有孔性高分子固体電解質膜を使用する場合、高分子中に含有させる電解液と、細孔中に含有させる電解液とが異なってもよい。

【0036】以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。本発明において本質的なものは正極活物質なので、この正極活物質のみについて、単極セルを用いて充放電サイクル特性を測定した。なお、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではない。

<実施例1ないし11、及び、比較例1ないし5>各種金属成分を表1に示すような原子比で混合した後、酸素流中で表1に示した焼成温度、及び焼成時間で焼成することにより、実施例1ないし11、及び、比較例1ないし5におけるリチウムニッケル複合酸化物を調製した。

【0037】

【表1】

	金属成分混合比					焼成温度 (°C)	焼成時間 (h)
	Li/M	Ni	Co	Mg	Al		
実施例1	0.99	0.80	0.15	0.05	0.00	750	10
実施例2	0.98	0.80	0.15	0.05	0.00	750	10
実施例3	0.98	0.80	0.15	0.05	0.00	750	10
実施例4	0.98	0.80	0.15	0.05	0.00	750	10
実施例5	0.98	0.78	0.14	0.08	0.00	775	10
実施例6	0.98	0.78	0.14	0.08	0.03	775	10
実施例7	1.00	0.80	0.17	0.03	0.00	775	10
実施例8	1.00	0.92	0.05	0.03	0.00	750	10
実施例9	1.00	0.87	0.10	0.03	0.00	750	10
実施例10	1.00	0.82	0.15	0.03	0.00	750	10
実施例11	1.00	0.77	0.20	0.03	0.00	750	10
比較例1	0.99	0.80	0.20	0.00	0.00	750	7
比較例2	1.00	0.75	0.13	0.12	0.00	750	10
比較例3	1.00	0.70	0.10	0.20	0.00	850	15
比較例4	1.00	0.92	0.03	0.05	0.00	750	10
比較例5	1.00	0.77	0.15	0.08	0.00	750	10

【0038】<測定>

(X線回折測定方法、及びリートベルト解析) 合成された試料について、株式会社リガク製RINT2400を用いてX線回折測定を行った。X線源はCuK α (波長 $\lambda=1.5405\text{\AA}$)を用いて、管電圧50kV、電流200mAとし、発散スリット1.0°、散乱スリット1.0°、受光スリット0.15mmとした。測定した反射角度は $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ 、走査角度は0.02°で測定した。得られたX線回折の反射ピークに対してバックグラウンド除去、K α 2除去等の処理を行った。K α 2のピークの除去はK α 2/K α 1=0.498の割合で行った。得られたX線回折結果に対し、Rietan-2000 (泉 富士夫氏)を用いてリートベルト解析を行い、各金属元素成分のサイト占有率を求めた。特に、3bサイトのリチウム以外の元素占有率を求める場合、得られたX線解析結果より(003)面回折ピークを除き精度良く求めた。得られたサイト占有率については、表2、表3にまとめて示す。

【0039】また、実施例3、及び比較例1、3について、異なる放電状態における、リチウムイオンのサイト占有率、及び格子定数a、cを、上記と同様の条件でリートベルト解析を行って求めた。図2には格子定数aとリチウムイオンのサイト占有率との関係を、図3には格子定数cとリチウムイオンのサイト占有率との関係を示す。ここでリチウムイオンのサイト占有率は、リチウムイオンが充放電に伴い正極活物質の結晶から脱離・挿入

することから、正極活物質の放電状態を示す指標として用いられる。

【0040】(単極作製) 上記のようにして得られた正極活物質について、以下のようにして単極試験を行った。正極板は、上記正極活物質の粉末と、導電助剤として5%のアセチレンブラックと、結着剤としてポリフッ化ビニリデンと、溶剤のN-メチルピロリドンとを混合してペースト状とし、これを集電体としてのアルミニウムメッシュに塗布した後、80℃で乾燥させ、さらに230℃で真空乾燥を5時間行って製造した。対極と参照極には金属リチウムを用い、電解液にはエチレンカーボネート(EC)、及びジエチルカーボネート(DEC)の混合物にLiClO₄を加えたものを用いた。

【0041】(評価) このセルを用いて充放電試験を行った。充放電の条件は、充電は1.0mA/cm²定電流で4.3Vまでとし、放電は1.0mA/cm²定電流で3.0Vまでとし、これを1サイクルとして50サイクル行った。そして、1サイクル目と50サイクル目の放電容量を求め、1サイクル目の放電容量に対する50サイクル目の放電容量の比を求め、これを容量保持率(%)とした。これらを表2、表3にまとめて示した。また、得られた結果のうち、実施例3、6、及び比較例1、3について、放電容量とサイクル数との関係を図4に示す。

【0042】

【表2】

	金属成分混合比						初期 放電容量 (mAh・g ⁻¹)	充放電 サイクル特性 (%)
	3bサイト		3aサイト					
	Li	Mg	Ni	Co	Mg	Al		
実施例1	0.98	0.01	0.82	0.15	0.03	0.00	180	91.0
実施例2	0.98	0.02	0.82	0.15	0.03	0.00	179	90.8
実施例3	0.97	0.03	0.82	0.15	0.03	0.00	175	96.6
実施例4	0.96	0.04	0.82	0.15	0.03	0.00	172	96.5
実施例5	0.93	0.05	0.82	0.15	0.03	0.00	169	95.8
実施例6	0.95	0.04	0.80	0.14	0.03	0.03	168	97.6
実施例7	0.95	0.03	0.82	0.18	0.00	0.00	177	88.3
比較例1	0.99	0.00	0.80	0.20	0.00	0.00	193	75.6
比較例2	0.94	0.06	0.82	0.14	0.04	0.00	154	84.2
比較例3	0.85	0.12	0.80	0.15	0.05	0.00	151	91.4

【0043】

* * 【表3】

	金属成分混合比				初期 放電容量 (mAh・g ⁻¹)	充放電 サイクル特性 (%)
	3bサイト		3aサイト			
	Li	Mg	Ni	Co		
実施例8	0.97	0.03	0.92	0.05	196	91.1
実施例9	0.97	0.03	0.87	0.10	187	92.2
実施例10	0.97	0.03	0.82	0.15	177	94.8
実施例11	0.97	0.03	0.77	0.20	168	95.1
比較例4	0.97	0.03	0.96	0.04	194	81.5
比較例5	0.97	0.03	0.79	0.21	162	84.7

【0044】<結果>

(正極活物質の組成) 合成した試料についてリートベルト解析を行った結果、各試料は、表2、表3に示すようなサイト占有率で各種金属イオンを含有することが分かった。

【0045】図2から、実施例3は比較例1に比べて充放電サイクルに伴うc軸方向の結晶格子cの変化幅が小さかった。層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物において、リチウム層はc軸方向に積層されている。したがって上記結果は、実施例3については、比較例1に比べて層間距離の変化幅が小さいことを意味する。これは、3bサイトを占有するマグネシウムイオンが、充放電に伴う結晶の層間距離の拡大・縮小を抑制したことによると考えられる。

【0046】図3から、a軸方向の結晶格子aに関しては、実施例3と比較例1、3とで差異がなかった。このように、3bサイトをマグネシウムイオンが占有しても、a軸方向に対しては影響を及ぼさないことがわかった。

【0047】表2に示すように、3bサイトを占有するマグネシウムイオンの占有率が0.01以上0.05以下である実施例1ないし7の電池は、マグネシウムイオンの占有率が0である比較例1と比べると優れた充放電サイクル特性を示した。これは、前述のように、3bサイトを占有するマグネシウムイオンが、充放電に伴うリチウム層間距離の拡大・縮小を抑制することによると考えられる。

【0048】そして、実施例1ないし5の電池は、3bサイトにおけるマグネシウムイオンの占有率がそれぞれ

0.06、0.12である比較例2、3と比べると、大きな放電容量を示した。これは、3bサイトをマグネシウムイオンが占有すると、その部分は電氣的に不活性になってしまうことによると考えられる。

【0049】図4に、実施例3、6、及び比較例1、3について、サイクル数に対する放電容量のグラフを示した。実施例3、6では、サイクル数が増大しても放電容量はほとんど低下することがなかった。これに対して比較例1では、初期放電容量は実施例3、6よりも大きかったものの、サイクル数の増大に伴って放電容量は著しく低下した。また比較例3では、初期放電容量も実施例3、6より低く、さらにサイクル数の増大に伴う放電容量の低下も大きかった。

【0050】以上より、3bサイトを占有するマグネシウムイオンの占有率が0.01以上0.05以下であることにより、大きな放電容量と、優れた充放電サイクル特性を備えた非水電解質二次電池を得られることが分かった。

【0051】他方、表3に示すように、3aサイトを占有するコバルトイオンのサイト占有率が0.05以上0.20以下である実施例8ないし11は、コバルトイオンのサイト占有率が0.04である比較例4と比べて充放電サイクル特性に優れていた。これは、コバルトイオンの添加により、協同ヤーン・テラー歪みが抑制されたことによると考えられる。

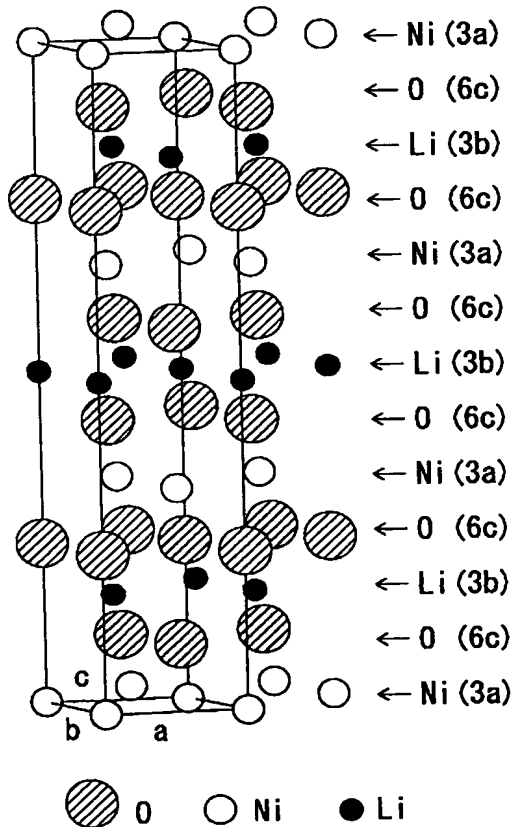
【0052】また、コバルトイオンのサイト占有率が0.21である比較例5については、放電容量が実施例8ないし11と比べて低く、また、コバルトは高価なので原料コストが高くなることから、好ましくない。この

ことから、3aサイトを占有するコバルトイオンのサイト占有率が0.05以上0.20以下であることにより、大きな放電容量と、優れた充放電サイクル特性とを備えた非水電解質二次電池を得ることができる。

【0053】<まとめ>以上より、正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを有する非水電解質二次電池において、正極活物質が $[Li_xMg_a]_{3b}Ni_{1-y-z}Co_yM_zO_2$ ($0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.01 \leq a \leq 0.05$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.20$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ 、MはAl、Mg、Ti、Mnからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属であり、[]の添え字は、R-3mの空間群に属する六方晶系の層状岩塩型構造の結晶におけるサイトを示す)で表されるリチウムニッケル複合酸化物であることにより、大きな放電容量と、優れた充放電サイクル特性とを備えた非水電解質二次電池を得ることができることがわかった。

【0054】<他の実施形態>本発明は上記記述及び図面によって説明した実施形態に限定されるものではなく、例えば常法により、負極、セパレータなどと組み合わせることで通常の電池として使用することができる。その場*20

【図1】



*合、電池構造は特に限定されず、角形、円筒形、袋状、リチウムポリマー電池等としてもよいことは勿論である。さらに、上記以外にも要旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することができる。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、大きな放電容量と、優れた充放電サイクル特性とを備えた非水電解質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

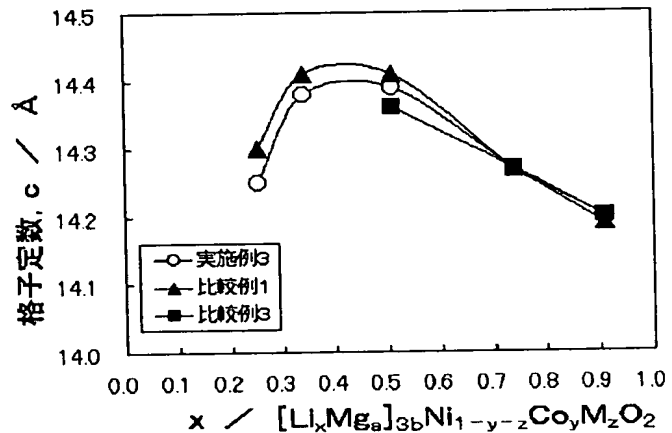
10 【図1】 六方晶系のR-3mの空間群に属したリチウムニッケル複合酸化物の結晶構造を示す図

【図2】 本発明の実施例に係る正極活物質のc軸方向の格子定数と、リチウムイオンのサイト占有率との関係を示すグラフ

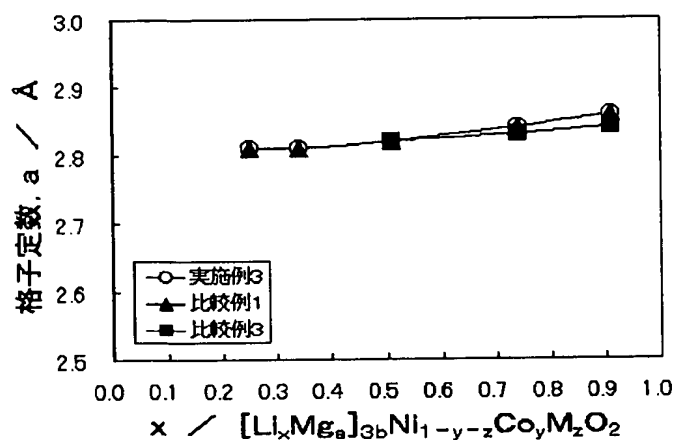
【図3】 本発明の実施例に係る正極活物質のa軸方向の格子定数と、リチウムイオンのサイト占有率との関係を示すグラフ

【図4】 本発明の実施例に係る正極活物質の充放電サイクル特性を示すグラフ

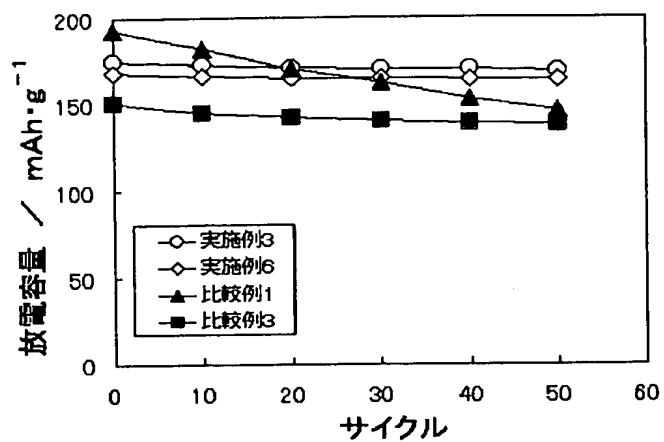
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AB06 AC06 AD06
 AE05
 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL12 AM05
 AM07 EJ01 EJ04 EJ11 EJ12
 HJ02
 5H050 AA07 AA08 BA17 CA07 CB02
 CB07 CB08 CB09 CB12 EA02
 EA10 EA11 EA21 EA24 HA02